

⑤①

Int. Cl. 2:

B 05 D 5-00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 26 306 A1

①①

Offenlegungsschrift 24 26 306

②①

Aktenzeichen:

P 24 26 306.7-45

②②

Anmeldetag:

29. 5. 74

④③

Offenlegungstag:

4. 12. 75

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

—

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur chemischen Modifizierung von Festkörperoberflächen

⑦①

Anmelder:

Sebastian, Imrich, Dipl.-Chem. Dr., 5160 Düren

⑦②

Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 24 26 306 A1

Dr. Imrich Sebestian
6602 Dudweiler

Verfahren zur chemischen Modifizierung von Festkörperoberflächen

Die Erfindung bezieht sich auf die chemische Modifizierung der reaktionsfähigen Festkörperoberflächen mit siliciumorganischen Reagenzien. Auf diese Weise modifizierte Festkörper werden z.B. als Katalysatoren, Sorptionsmittel, usw. eingesetzt.

Die Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen; u.a. werden durch ihre Wirkung die Reaktionsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Druck, gemildert.

Bei Sorptionsvorgängen treten die Probesubstanzen in Wechselwirkung mit dem Sorptionsmittel. Sie können auch irreversibel sorbiert werden und bleiben somit auf dem Sorptionsmittel (selektive Sorption). Bei reversibler Sorption haben verschiedene Probesubstanzen, je nach deren Affinität, unterschiedliche Verweilzeiten am Sorptionsmittel. Diese Tatsache wird z.B. bei chromatographischen Trennungen ausgenutzt. Die Trennung erfolgt in einer Trennsäule, die mit einem geeigneten Sorptionsmittel (sogenannte stationäre Phase) gefüllt ist und von einem Trägermedium (Gas oder Flüssigkeit, sogenannte mobile Phase) - dieses bedingt den Transport der Probekomponenten durch die Säule - durchströmt wird.

Die Anwendung von chemisch modifizierten Festkörpern bietet für derartige Prozesse die Möglichkeit, die Selektivität des Sorptionsmittels zu variieren. Die Herstellung erfolgt durch die chemische Bindung von funktionellen Gruppen an die Festkörperoberfläche.

Es sind schon mehrere Methoden zur Modifizierung von Festkörpern ausgearbeitet worden. In der DT-PS 1 902 226 ist die Veresterung von Siliciumdioxid mit substituierten Alkoholen beschrieben. Die organischen Molekel sind an der Festkörperoberfläche durch Si-O-C -Bindung gebunden, die bekanntlich nicht hinreichend hydrolyse- und temperaturstabil ist.

Nach der deutschen Patentanmeldung P-2236862.3-41 werden die Silanolgruppen vom Siliciumdioxid (z.B. Silicagel) durch Chlorierung in die $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen umgewandelt. Diese reaktiven Gruppen werden in zweiter Stufe mit Aminen unter Ausbildung der $\equiv\text{Si-N=}$ -Bindung umgesetzt. Solche Produkte sind nur in einem pH-Bereich von 4 - 8 hydrolysestabil, d.h. in der praktischen Anwendung nur begrenzt verwendbar. Es ist nicht möglich, die für die Katalyse, den Ionenaustausch und die Chromatographie wichtigen $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppen zu regenerieren ($\text{-SO}_3\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{-SO}_3\text{H} + \text{NaCl}$), weil für die Regenerierung verdünnte Säuren mit einem pH-Wert < 1 verwendet werden. Bei den flüssigkeitschromatographischen Trennungen werden oft Pufferlösungen verwendet, deren pH-Wert außerhalb der Stabilitätsgrenzen solcher stationärer Phasen liegt. Unter diesen Bedingungen wird die $\equiv\text{Si-N=}$ -Bindung rasch gespalten.

Ein anderes Verfahren zur Modifizierung von anorganischen Festkörpern ist in der deutschen Patentanmeldung P 2313073.6 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden Festkörper mit Alkylchlorsilanen umgesetzt, danach werden durch Halogenierung in die an der Oberfläche des Festkörpers gebundenen Alkylketten Halogenatome eingeführt und diese anschließend durch funktionelle Gruppen substituiert. Es ist bekannt, daß die $\equiv\text{Si-C}\equiv$ -Bindung besonders hydrolyse- und temperaturstabil ist. Da die organischen Molekel durch diese Bindung an der Oberfläche gebunden sind, zeichnen sich derartige modifizierte Festkörper durch große Stabilität aus. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der große Zeitaufwand bei derartigen Umsetzungen; die Modifizierungsreaktionen nehmen mehr als zehn Tage in Anspruch. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Bindung der funktionellen Gruppen an den Festkörper über Alkylketten durch mehrstufige Umsetzungen an der Festkörperoberfläche geschieht. Bei mehrstufigen Reaktionen sind die Ausbeuten jedoch niedriger, so daß die gewünschte maximale Oberflächenkonzentration von funktionellen Gruppen nach diesem Verfahren nicht erreichbar ist.

Ziel dieser Erfindung sind chemisch oberflächenmodifizierte Festkörper, die gegenüber bekannten chemisch modifizierten Festkörpern den Vorteil haben, daß sie hydrolyse- und temperaturstabil sind und sich durch große Oberflächenkonzentration von funktionellen Gruppen auszeichnen.

Derartige chemisch modifizierte Festkörper können z.B. als Katalysatoren, Ionenaustauscher oder Sorptionsmittel verwendet werden.

Es wurde nun gefunden, daß solche chemische Modifizierung der reaktionsfähigen Festkörperoberflächen erreicht wird, wenn man die an der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen mit substituierten Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylalkoxysilanen unter Einwirkung von Katalysatoren umsetzt.

Erfindungsgemäß werden die getrockneten Festkörper mit einer reaktionsfähigen Oberfläche in einem getrockneten Lösungsmittel (z.B. Toluol, Dimethylformamid, usw.) suspendiert und mit Alkoxysilan und Katalysator (Amin oder Sulfonsäure) versetzt. Die Suspension wird einige Stunden lang unter Luftfeuchtheitsausschluß bei erhöhter Temperatur (z.B. 110°C) gehalten. Die Festkörper mit modifizierten Oberflächen werden abfiltriert, durch Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln vom überschüssigen Alkoxysilan, Katalysator und Lösungsmittel befreit und getrocknet.

Es wurde festgestellt, daß die chemische Modifizierung der reaktionsfähigen Festkörperoberflächen mit den reaktionsträgen substituierten Alkoxysilanen mit Hilfe von Katalysatoren beschleunigt und die Reaktionstemperatur gemildert wird. Dadurch ist es möglich, auch solche Silane für die Modifizierungsreaktionen zu verwenden, die funktionelle Gruppen enthalten.

Als katalytisch wirksame Reagenzien haben sich organische Amine und Sulfonsäuren erwiesen. Aus sterischen Gründen werden primäre Amine bevorzugt (z.B. n-Butylamin, Äthylendiamin usw.). Von Sulfonsäuren werden sowohl aliphatische (z.B. Dodecylsulfonsäure) als auch aromatische (z.B. Benzolsulfonsäure) verwendet.

Erfindungsgemäß werden für die Modifizierungsreaktionen substituierte Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylalkoxysilane verwendet. Unter diesen siliciumorganischen Verbindungen versteht man Reagenzien, bei denen die funktionellen Gruppen über Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten an das Siliciumatom gebunden sind. Außerdem ist an das Siliciumatom mindestens eine Alkoxygruppe (z.B. Methoxy-, Äthoxygruppe) gebunden.

Aus der großen Zahl der in Frage kommenden siliciumorganischen Reagenzien seien die folgenden genannt:

3-Cyanopropyltriäthoxysilan, bis-(N,N,-Dimethyl 3-aminopropyl)-dimethoxysilan, 4-Aminobutylmethyldiäthoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Octadecyldimethylpropoxysilan, (p-Nitrophenyl-N-aminomethyl)dimethyläthoxysilan, Dimethoxymethylsilyl(4-butylsulfonsäure Na-Salz), (N,N,N, Trimethylammonium-3-propylhydrochlorid)-methyldimethoxysilan, 3-Phenylpropylmethyldimethoxysilan, [N-2(Aminoäthyl)-3-amino-propyl]trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan usw. Diese Aufstellung ist jedoch keinesfalls limitativ.

Als besonders geeignete Materialien mit reaktionsfähiger Oberfläche haben sich die folgenden erwiesen:

Silicagel, Metalloxide (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), poröses Glas, Trägermaterialien (Glaskugeln, Glasplatten, gemahlene Ziegelsteine usw.), die an der Oberfläche eine poröse Siliciumdioxid- oder Metalloxidschicht haben, usw.

Die nach dieser Erfindung modifizierten Festkörper enthalten an der Oberfläche über die hydrolyse- und temperaturstabile $\equiv Si-C\equiv$ -Bindung gebundene organische Molekeln. Durch Einführung von verschiedenen funktionellen Gruppen wird die chemische Beschaffenheit der Oberfläche und dadurch die Selektivität der modifizierten Festkörper variiert. Dies ist besonders vorteilhaft bei Verwendung solcher Produkte als Sorptionsmittel, z.B. in der Chromatographie, Umweltschutz, Ionenaustausch oder als Katalysatoren. Da die funktionellen Gruppen erfindungsgemäß in einer Einschrittreaktion und bei milden Reaktionsbedingungen an die Festkörperoberfläche gebunden werden, ist ihre Oberflächenkonzentration sehr groß.

Es ist weiterhin in vielen Fällen möglich die funktionellen Gruppen, die an der Oberfläche des Festkörpers gebunden sind, in einer nachfolgenden Reaktion weiter umzusetzen und dadurch neue funktionelle Gruppen einzuführen. Die Selektivität und die Sorptionseigenschaften des modifizierten Festkörpers können somit zusätzlich in gewünschter Weise verändert werden.

Die chemische Modifizierung von Festkörperoberflächen nach der Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

Beispiel 1.

20 g Silicagel mit einer spezifischen Oberfläche von $310 \text{ m}^2/\text{g}$ werden 12 Stunden lang bei 150°C getrocknet, mit 100 ml getrocknetem Xylol, 5 ml 3-Cyanopropylmethyldiäthoxysilan und 1 ml Äthyldiamin (Katalysator) versetzt und 5 Stunden lang unter Luftfeuchtheitsausschluß bei 115°C gehalten.

Das modifizierte Silicagel wird abfiltriert mit Methylenchlorid, Methanol, Methanol-Wasser (1:1), Methanol und Diäthyläther mehrmals gewaschen und im Vakuum bei 140°C getrocknet.

Die Festkörperoberfläche ist hydrophob (mit Wasser schlecht benetzbar) und enthält chemisch gebundene $-\text{CN}$ -Gruppen.

Beispiel 2.

20 g getrocknetes Silicagel werden mit 100 ml Toluol, 5 ml bis-(N,N-Dimethyl-3-aminopropyl)dimethoxysilan und 2 ml Butylamin (Katalysator) versetzt und unter Luftfeuchtheitsausschluß 3 Stunden lang bei 110°C gehalten. Das Produkt wird analog Beispiel 1 gewaschen und getrocknet.

Die Oberfläche des Festkörpers ist durch die gebundenen $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen basisch und das Produkt ist ein Anionenaustauscher.

Beispiel 3.

20 g getrocknetes Silicagel werden mit 5 ml 3-Mercaptopropylmethyl-dimethoxysilan nach Beispiel 1 umgesetzt, gewaschen und getrocknet. Durch Oxidation (z.B. mit HNO_3) werden die oberflächenständigen $-\text{SH}$ -Gruppen in $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umgewandelt. Das Produkt ist ein stark saurer Kationenaustauscher.

Beispiel 4.

20 g getrocknetes Aluminiumhydroxid werden mit 100 ml getrocknetem Dimethylformamid, 4 g (N,N,N Trimethyl-3-ammoniumpropyl)-methyldimethoxysilanchlorid und 3 ml Dipropylamin (Katalysator) versetzt und 5 Stunden lang unter Luftfeuchtheitsausschluß bei 110°C gehalten, dann analog Beispiel 1 gewaschen und getrocknet.

Das Produkt enthält oberflächenständige $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ -Gruppen und ist ein stark basischer Anionenaustauscher.

Beispiel 5.

20 g mit porösem SiO_2 überzogene Glaskügelchen mit einer spezifischen Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ werden mit 100 ml getrocknetem Dimethylsulfoxid, 3 g Dimethoxymethylsilyl 4-butylsulfonsäure Natriumsalz und 0,5 g Benzolsulfonsäure (Katalysator) versetzt, dann umgesetzt, gewaschen und getrocknet nach Beispiel 1.

Das Produkt wird mit 1 N Salzsäure und Wasser gewaschen und ist ein stark saurer Kationenaustauscher.

Beispiel 6.

20 g getrocknetes poröses Glas mit einer spezifischen Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$ werden mit 100 ml Dimethylformamid, 4 g Dimethoxymethylsilyl-3-propylisothiuroniumchlorid und 1 ml Äthylendiamin (Katalysator) versetzt und nach Beispiel 1 umgesetzt, gewaschen und getrocknet. Durch Oxidation (z.B. mit HNO_3 , H_2O_2) werden die an der Oberfläche gebundenen Propylisothiuroniumchlorid-Gruppen zu Propylsulfonsäure-Gruppen umgesetzt. Das Produkt ist ein stark saurer Kationenaustauscher.

Beispiel 7.

Eine mit Titanhydroxid belegte Glasplatte (7x5 cm) wird bei 150°C 12 Stunden lang getrocknet, mit 50 ml Xylol, 3 g (p-Nitrophenyl N-amino-methyl)-dimethyläthoxysilan und 2 ml Benzylamin (Katalysator) versetzt und unter Luftfeuchtheitsausschluß bei 120°C 8 Stunden lang gehalten. Auswaschen und Trocknen erfolgt nach Beispiel 1. Derartige oberflächenporöse Platten mit chemisch gebundenen Nitrogruppen finden Verwendung in der Dünnschichtchromatographie.

Beispiel 8.

20 g getrocknetes poröses Glas mit einer spezifischen Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ werden mit 5 g N-2(Aminoäthyl)-3-aminopropyl trimethoxysilan analog Beispiel 1 umgesetzt, gewaschen und getrocknet.

Das Produkt wird mit 100 ml Äthanol, 5 g Chloressigsäure und 5 ml Tripropylamin (HCl-Binder) versetzt und 10 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, dann mit Methanol, Wasser, Methanol mehrmals gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Der modifizierte Festkörper enthält an der Oberfläche chemisch gebundene $4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -Gruppen, die die Schwermetallionen binden.

Beispiel 9.

20 g getrocknetes Zirkoniumhydroxid werden mit 100 ml Cumol, 5 ml 3-Phenylpropyldimethylpropoxysilan und 1 ml Hexamethyldiamin (Katalysator) versetzt und 10 Stunden lang unter Luftfeuchtheitsausschluß bei 130°C gehalten. Auswaschen und Trocknen erfolgt nach Beispiel 1. Die modifizierte Festkörperoberfläche ist hydrophob und enthält chemisch gebundene Phenylpropylgruppen.

- 1) Verfahren zur chemischen Modifizierung der reaktionsfähigen Festkörperoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Festkörperoberfläche Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylreste chemisch gebunden werden, die funktionelle Gruppen tragen.
- 2) Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Modifizierung Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylalkoxysilane verwendet werden, die durch funktionelle Gruppen, vorzugsweise in ω -Stellung, substituiert sind.
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Modifizierungsreaktionen Katalysatoren verwendet werden.
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Amine, vorzugsweise primäre Amine, verwendet werden.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren organische Sulfonsäuren verwendet werden.
- 6) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Modifizierung substituierte Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylmethoxysilane verwendet werden.
- 7) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Modifizierung substituierte Alkyl-, Aryl-, oder Aralkyläthoxysilane verwendet werden.
- 8) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in den modifizierten und funktionelle Gruppen enthaltenden Festkörper in an sich bekannter Weise weitere funktionelle Gruppen einführt.
- 9) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als funktionelle Gruppen z.B. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}-\text{R}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{S}-\text{R}$ -Gruppen eingeführt werden, wobei R eine Alkylkette darstellt.

.9.

10) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial mit reaktionsfähiger Oberfläche Silicagel, poröses und unporöses Glas verwendet werden.

11) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial mit reaktionsfähiger Oberfläche ein Metall-oxid verwendet wird.

12) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein gasundurchlässiger Festkörper mit reaktionsfähiger, poröser Oberfläche verwendet wird.